

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-282726

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

G 02 F 1/1337

識別記号

5 2 5

庁内整理番号

8806-2H

④公開 平成2年(1990)11月20日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

④発明の名称 液晶配向膜および液晶表示素子

②特 願 平1-106195

②出 願 平1(1989)4月25日

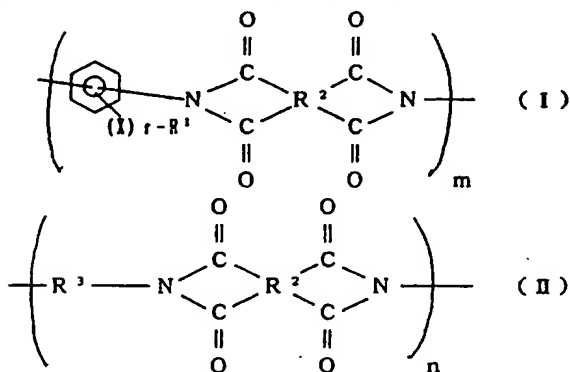
⑦発明者 幡 野 智 彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑦発明者 桜 井 雄 三 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑦発明者 吉 村 利 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑦発明者 福 田 忠 則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑦出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

1. 発明の名称 液晶配向膜および液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で表わされる繰り返し単位および下記一般式(II)で表わされる繰り返し単位を主成分として含有して成るポリイミドより形成されたことを特徴とする液晶配向膜。



式(I)、(II)において、Xは-O-、  
 $\text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---}$ 、 $\text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{NH---}$ および $\text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---}$ から選ばれ、

rは0または1を示す。R<sup>1</sup>は炭素数4~20のアルキル基またはフルオロアルキル基を示す。R<sup>2</sup>は四価の有機残基、R<sup>3</sup>は二価の有機残基を示す。m/nの比は1/99~80/20である。

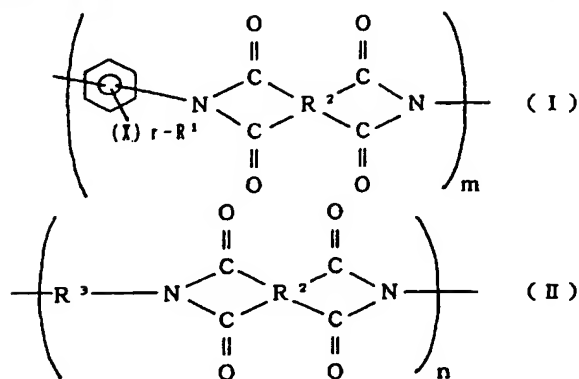
(2) 一般式(I)におけるR<sup>1</sup>が炭素数4~20のフルオロアルキル基である請求項1記載の液晶配向膜。

(3) 一般式(I)におけるR<sup>2</sup>が四価の芳香族残基および/または四価の脂肪族残基である請求項1記載の液晶配向膜。

(4) 一般式(I)で表わされる繰り返し単位と一般式(II)で表わされる繰り返し単位の構成比m/nの値が5/95~50/50である請求項1記載の液晶配向膜。

(5) 液晶を挟持する一対の平行に配置された透明電極基板の表面に液晶配向膜を設け、該液晶配向膜の表面を一定方向にラビングしてなる液晶表示素子において、該液晶配向膜として下記一般式(I)で表わされる繰り返し単位と下記一般式(II)で表わされる繰り返し単位を主成分として

含有して成るポリイミドを使用することを特徴とする液晶表示素子。



式 (I)、(II) において、X は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CNH}-$  および  $-\text{C}-$  から選ばれ、 $\text{O}$  は  $\text{O}$  または  $\text{O}$  を示す。R<sup>1</sup> は炭素数 4～20 のアルキル基またはフルオロアルキル基を示す。R<sup>2</sup> は四価の有機残基、R<sup>3</sup> は二価の有機残基を示す。m/n の比は 1/99～80/20 である。

れを一方にラビングした液晶配向膜を用いることにより発現させることができる。このような液晶配向膜を備えた液晶素子としては、表示素子以外にも光シャッターや非線形光学効果を利用した波長変換器などの光学素子がある。

TN方式の液晶表示素子はしきい値特性や応答速度等に欠点があり、近年要求の高まってきた大容量液晶表示素子には性能面で対応できない。そこで、急峻なしきい値特性を持ち、コントラスト、視覚特性などに優れたSTN方式あるいはSBE方式の液晶表示装置が開発された (T. J. Schefferら Appl. Phys. Lett. 45(10), 1021(1984) 参照)。

この方式の液晶表示素子では、上下基板間での液晶分子の配向方向を180°以上ねじる必要がある。そのため、液晶分子は基板面に対して3°から20°程度の傾斜角度を持って配向していなければならない。

また、TN方式、STN方式の液晶表示素子に比べて応答速度の速い強誘電性液晶を利用した液

晶表示素子 (6) 一般式 (I) における R<sup>1</sup> が炭素数 4～20 のフルオロアルキル基である請求項 5 記載の液晶表示素子。

(7) 一般式 (I) で表わされる繰り返し単位と一般式 (II) で表わされる繰り返し単位の構成比 m/n の値が 5/95～50/50 である請求項 5 記載の液晶表示素子。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は液晶配向膜およびこれを用いた液晶表示素子、特に液晶分子が基板に対して傾斜角度 (プレチルト角) を持って配向している状態を与える液晶配向膜および液晶表示素子に関する。

#### [従来の技術]

液晶表示素子における液晶分子の配向には、垂直、水平、傾斜の3通りがある。従来より広く用いられてきたTN型液晶表示素子における液晶分子の配向は水平配向で液晶分子の配向方向は基板に対して平行であった。このような配向状態はポリイミドなどの有機樹脂膜を基板上に形成し、こ

晶表示素子も開発されている (N. A. Clarkら Appl. Phys. Lett. 36(1980), 899 参照)。強誘電性液晶はその高速応答性に注目され、光プリンターのシャッターアレイに応用する (オプトロニクス, 64 (1987), p. 97 参照) など、表示素子以外の分野での利用も考えられている。

強誘電性液晶の配向制御方法の1つとして、液晶分子を基板に対して傾斜させて配向させるという方法が提案されている (T. Uemuraら JAPAN DISPLAY '86 予稿集 464 (講演番号 12.1) 参照)。

有機樹脂膜をラビングするという、従来のTN方式の液晶表示素子で用いられていた配向方法では液晶分子と基板とのなす角度 (プレチルト角) は 0° から高々 2° 程度である。このように小さなプレチルト角では、STN方式あるいは強誘電性液晶の傾斜配向を実現することは難しい。そこで、T. J. Schefferらと T. Uemuraらは、液晶分子を傾斜配向させるために酸化

珪素等の無機斜方蒸着膜を用いている。また、ポリイミド等の有機樹脂に垂直配向剤を混合することによって、ラビング処理法で傾斜配向を達成する方法も報告されている（特開昭62-262828号公報、62-262829号公報、62-297819号公報参照）。

さらに、フッ素原子を含有するポリイミド等の有機樹脂膜をラビング処理した液晶配向膜を用いて、大きなプレチルト角を出すという試みもなされている（特開昭62-127827号、62-127828号、63-259515号、63-262620号公報参照）。

〔発明が解決しようとする課題〕

基板上に無機斜方蒸着膜を形成する方法は、蒸着装置など特別な装置を必要とすること、作業が煩雑で量産技術には適さない等の欠点がある。

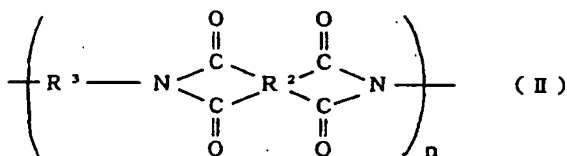
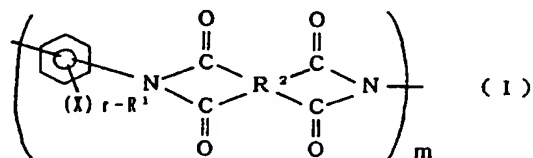
一方、ポリイミド等の水平配向剤に垂直配向剤を混合した系では、液晶分子の傾斜角の値が不安定であったり、ラビング処理等の製造条件に大きく依存するという問題がある。また、従来の含フッ素ポリイミドでは含フッ素成分のプレチルト角の誘起効果が小さく、実用上十分なプレチルト角

を実現させるためには多量の含フッ素成分を共重合させる必要がある。このようなポリイミドでは、その接着性改善や耐溶剤性の向上などの諸特性改善のため他の成分を共重合させる場合に大きな制約となり問題である。

本発明はかかる在来技術の諸欠点に鑑み創案されたもので、その目的は、特殊な装置を必要とせず、かつ液晶配向膜の他の特性を犠牲にすることなく安定で大きな傾斜配向を発現できる液晶配向膜および液晶表示素子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は第1に、下記一般式（I）で表わされる繰り返し単位および下記一般式（II）で表わされる繰り返し単位を主成分として含有して成るポリイミドより形成されたことを特徴とする液晶配向膜を提供する。

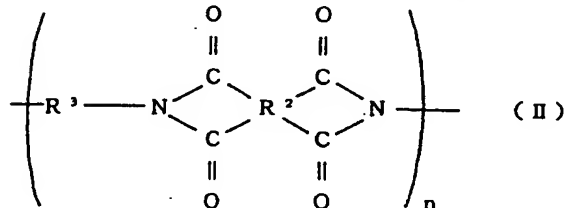
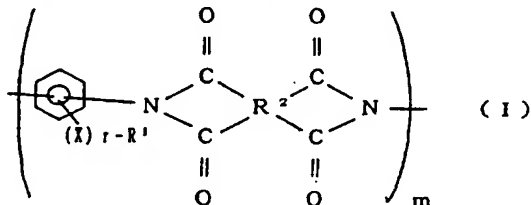


式（I）、（II）において、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CNH}-$ および $-\text{C}-$ から選ばれ、

rは0または1を示す。R<sup>1</sup>は炭素数4～20のアルキル基またはフルオロアルキル基を示す。R<sup>2</sup>は四価の有機残基、R<sup>3</sup>は二価の有機残基を示す。m/nの比は1/99～80/20である。

本発明は、第2に液晶を挟持する一対の平行に配置された透明電極基板の表面に液晶配向膜を設け、該液晶配向膜の表面を一定方向にラビングしてなる液晶表示素子において、該液晶配向膜として下記一般式（I）で表される繰り返し単位と下記一般式（II）で表される繰り返し単位を主成分として含有して成るポリイミドを使用することを

とを特徴とする液晶表示素子を提供する。



式（I）、（II）において、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CNH}-$ および $-\text{C}-$ から選ばれ、

rは0または1を示す。R<sup>1</sup>は炭素数4～20のアルキル基またはフルオロアルキル基を示す。R<sup>2</sup>は四価の有機残基、R<sup>3</sup>は二価の有機残基を示す。m/nの比は1/99～80/20である。

一般式(I)で表わされる繰り返し単位と一般式(II)で表わされる繰り返し単位の構成比 $m/n$ の値は、 $1/99 \sim 80/20$ である。好ましくは $5/95 \sim 50/50$ である。 $m/n$ の値が $1/99$ 未満の場合には、STN方式などで必要とされる大きなプレチルト角をもたらす液晶配向膜を得ることが難しく、一方 $m/n$ の値が $80/20$ を超える場合には、液晶配向が不安定になることやポリイミドの機械的あるいは熱的な特性が低下するなどの問題を生じる場合がある。安定したプレチルト角を得るために好ましく使用できる $m/n$ の値は $5/95 \sim 50/50$ である。

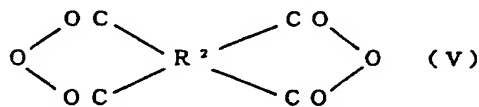
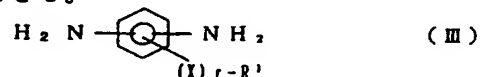
本発明における、上記一般式(I)で表わされる繰り返し単位および一般式(II)で表わされる繰り返し単位を主成分として含有してなるポリイミドは、後述の一般式(III)で表わされるジアミン化合物および一般式(IV)で表わされるジアミン化合物の1種または2種以上と、一般式(V)で表わされるテトラカルボン酸二無水物の1種または2種以上を、N,N-ジメチルホルムアミド、

N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトンなどの極性溶媒中で反応させることにより、前駆体であるポリアミド酸溶液の形で合成することができる。

反応温度および時間は特に限定されないが、通常 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で1~10時間攪はんすることによって、固有粘度が0.1~4.0の範囲にあるポリアミド酸溶液を調整することができる。

また、かかるポリアミド酸溶液をそのまま、あるいはトルエン、キシレンなどの溶媒を共存させて共沸脱水条件で $100^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱することによって、部分的あるいは完全にイミド閉環したポリイミド溶液を得ることも、一般式(I)と(II)の繰り返し単位を適当に選ぶことによって可能である。

さらに、かかるイミド閉環反応はピリジン/無水酢酸などの閉環反応促進触媒の共存下で行うこともできる。



上記の一般式(III)、(IV)および(V)における、X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ およびrの意味するところは、一般式(I)および(II)におけると同様である。

一般式(I)および(III)における $R^1$ は炭素数4~20のアルキル基または炭素数4~20のフルオロアルキル基である。炭素数が4未満では液晶配向特性、特に傾斜配向特性が十分でなく、炭素数が20を超えるものにしても液晶配向特性の面で得られるところはほとんどない。より好ましくは炭素数8~16である。

$R^1$ は直鎖状でも分岐状でもよい。直鎖状のアルキル基としては、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデ

シル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-エイコシル基などを例示することができる。分岐状のアルキル基としては、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、8-メチルノニル基、1-メチルデシル基、2-メチルデシル基、3-メチルデシル基、

4-メチルデシル基、5-メチルデシル基、6-メチルデシル基、7-メチルデシル基、8-メチルデシル基、9-メチルデシル基、1-メチルドデシル基、2-メチルドデシル基、3-メチルドデシル基、4-メチルドデシル基、5-メチルドデシル基、6-メチルドデシル基、7-メチルドデシル基、8-メチルドデシル基、9-メチルドデシル基、10-メチルドデシル基、11-メチルドデシル基、1-メチルトトラデシル基、2-メチルトトラデシル基、3-メチルトトラデシル基、4-メチルトトラデシル基、5-メチルトトラデシル基、6-メチルトトラデシル基、7-メチルトトラデシル基、8-メチルトトラデシル基、9-メチルトトラデシル基、10-メチルトトラデシル基、11-メチルトトラデシル基、12-メチルトトラデシル基、13-メチルトトラデシル基、1-メチルヘキサデシル基、2-メチルヘキサデシル基、3-メチルヘキサデシル基、4-メチルヘキサデシル基、5-メチルヘキサデシル基、6-メチルヘキサデシル基、7-メチルヘキサデシル基、8-メチルヘキサデシル基、9-メチルヘキサデシル基、10-メチルヘキサ

デシル基、11-メチルヘキサデシル基、12-メチルヘキサデシル基、13-メチルヘキサデシル基、14-メチルヘキサデシル基、15-メチルヘキサデシル基、1-メチルオクタデシル基、2-メチルオクタデシル基、3-メチルオクタデシル基、4-メチルオクタデシル基、5-メチルオクタデシル基、6-メチルオクタデシル基、7-メチルオクタデシル基、8-メチルオクタデシル基、9-メチルオクタデシル基、10-メチルオクタデシル基、11-メチルオクタデシル基、12-メチルオクタデシル基、13-メチルオクタデシル基、14-メチルオクタデシル基、15-メチルオクタデシル基、16-メチルオクタデシル基、17-メチルオクタデシル基などを例示することができる。

フルオロアルキル基としては、上記のアルキル基の水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものが使用可能である。このようなフルオロアルキル基の内特に好ましく使用できるものとして、ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロブチル基、オク

タフルオロペンチル基、パーフルオロペンチル基、ノナフルオロヘキシル基、パーフルオロヘキシル基、ドデカフルオロヘプチル基、トリデカフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、トリデカフルオロオクチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、パーフルオロオクチル基、ヘキサフルオロノニル基、パーフルオロノニル基、ヘプタデカフルオロデシル基、パーフルオロデシル基、ヘネイコフルオロドデシル基、パーフルオロドデシル基、ペンタコサフルオロテトラデシル基、パーフルオロテトラデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロヘキサデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロエイコシル基などを例示することができる。

一般式 (I) および (III) における X は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$  および  $-\text{C}(=\text{O})-$  から選ばれ、r は 0 または 1 である。

一般式 (I)、(II) および (V) においてテトラカルボン酸構造を形成する  $\text{R}^2$  は四価の有機

残基、好ましくは四価の芳香族残基または脂肪族残基である。好ましく使用できる芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、芳香族1核体としてピロメリット酸、トリフルオロメチルピロメリット酸、ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、芳香族2核体として3,3'-4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3,3',4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、芳香族4核体として2,2'-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)

プロパン、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,2,1,8-テトラカルボキシペリレンなどを例示することができる。

脂肪族残基  $R^2$  を含むテトラカルボン酸二無水物の具体的な例としては、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、1,1,4,4-ブタンテトラカルボン酸、2,2,6,6-ヘプタンテトラカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン等の二無水物および5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン、2,3,5,6-テトラカルボン酸などを例示することができる。

一般式(II)および(IV)における  $R^3$  は二価の有機残基、好ましくは二価の芳香族残基または脂肪族残基である。 $R^3$  が二価の芳香族残基である、一般式(IV)のジアミン化合物の具体例としては、芳香族1核体としてp-フェニレンジアミン、

m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、4-クロロ-m-フェニレンジアミン、4-フルオロ-m-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミン、2-ニトロ-p-フェニレンジアミン、芳香族2核体としてベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス(4-アミ

ノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、芳香族3核体として1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、芳香族4核体として、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3,3'-ビス(3-ア

ミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(2-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(2-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンなどを挙げることができる。

$R^3$  が脂肪族残基である、一般式(IV)のジアミン化合物の具体例としては、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,12-ジアミノドデカン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-2-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどを例示することができる。

$R^3$  が芳香族脂肪族残基であるジアミン化合物も

好ましく使用可能であり、このような化合物の具体例としては、p-キシリレンジアミン、m-メタキシリレンジアミンなどを例示することができる。

上記のポリアミド酸またはポリイミド溶液の液晶表示素子用基板、すなわち透明電極基板上への塗布は、ポリマ濃度0.01~40重量%、好ましくは0.1~20重量%溶液を用いて、印刷法、スピンナー法、ディップ法、スプレー法等の手法で行うことができる。使用される溶媒は、該ポリアミド酸またはポリイミドを溶解するものであれば制限はないが、好ましく使用できる溶媒の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独で使用することもできるが、他の溶媒と混合して使用することもできる。特に、メチルセロソルブやブチルセロソルブ、エチルカルビトール、エチルセロセルブアセテートなどのポリイミドの貧溶媒を、上記の溶媒と適量混合することによって、該ポリイミド前駆体溶液のガ

ラス基板に対する塗布性が著しく改善される場合がある。

ポリアミド酸溶液を基板に塗布後、100℃~400℃、好ましくは200℃~300℃で加熱することにより、対応するポリイミドの被膜が得られる。これを当業者周知の方法でラビング処理することにより、安定したプレチルト角を持って液晶分子を配向させることのできる液晶配向膜が得られる。部分的または完全にイミド閉環したポリイミド溶液を用いた時も、同様の熱処理を行うが、この場合にはより低い温度、すなわち150℃~250℃でポリイミド膜を得ることが可能である。

なお本発明の液晶表示素子の構造としては特に限定されず公知のものが使用できる。一般に2枚のガラスまたはフィルム基板上に酸化インジウム、酸化スズ膜等の透明導電膜からなるセグメント電極を設け、その上に常法により液晶配向膜を形成し、これらをもって液晶をサンドイッチするとともに、周辺部をシール剤によって封止し、さらに

その両側に偏光板を配置した構造のもが使用できる。

本発明の液晶配向膜は液晶表示素子などの表示素子に有効に使用されるものであるが、表示素子以外にも光シャッターや非線形光学効果を利用した波長変換器などの光学素子にも有効に使用できるものである。

#### [実施例]

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例におけるプレチルト角の測定は磁界容量零位法によって行った(T. J. Shefferら J. Appl. Phys. 48(5), 1783-(1977)参照)。

#### 実施例1

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル3.94g(0.0197モル)と4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシロキシ)-1,3-ジアミノベンゼン1.25g(0.0022モ

ル)をN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略称する)89.78gに溶解させ、水水浴で冷却した。これにピロメリット酸二無水物4.78g(0.0219モル)を少しずつ加えた。水水浴につけたまま1時間、ついで室温で2時間攪拌して、ポリアミド酸の10重量%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上に流延して被膜を形成し、これを100℃で1時間、ついで250℃で3時間加熱してイミド化させることによりポリイミドフィルムを作った。このフィルムのIRスペクトルを測定したところ、1780および720cm<sup>-1</sup>にイミド環による吸収、1260-1200cm<sup>-1</sup>にC-F結合による吸収が認められた。

上記のようにして得られたポリアミド酸溶液の組成は、一般式(I)で表わされる繰り返し単位と一般式(II)で表わされる繰り返し単位の構成比m/nの値が10/90に相当する。

ついでこの溶液をNMPとブチルセロソルブ(以下BCと略称する)との混合溶媒で3重量%

溶液になるように希釈した。希釈後の溶液中のNMPとBCとの比率は重量比で7:3であった。この溶液をスピナーを用いて酸化インジウム・スズ膜（いわゆるITO膜）からなる透明電極が形成されたガラス基板（30mm×33mm）に塗布した。その後、80℃で15分、ついで250℃で1時間加熱処理し、ポリイミド被膜を形成した。ついで該被膜をナイロン布でラビング処理した。ラビング処理にはEHC社製ラビングマシンRM-300Hを使用した。ラビングローラーの回転速度は800rpm、基板の移動速度は毎秒100mmであった。その後、8μmのスペースを挟んでラビング方向が反平行になるようにセルを組み立て、液晶（ZLI-2293、Merck社製）を注入して液晶表示素子を作製した。この素子のプレチルト角を測定したところ、5.1°であり配向状態も良好であった。

また、この液晶表示素子を100℃で1時間加熱した後室温まで放冷し、再びプレチルト角を測定したところ、5.1°で熱処理前と変化なく、

様にしてポリアミド酸溶液を調整した。繰り返し単位の構成比m/nは20/80である。この溶液を用いて、実施例1と同様の液晶表示素子を作製したところ、プレチルト角は7.0°で液晶配向性も良好であった。

#### 実施例4

N,N-ジメチルアセトアミド（以下DMACと略称する）を溶媒として、ピロメリット酸二無水物0.0119モル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.0107モルおよび4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシロキシ)-1,3-ジアミノベンゼン0.0012モルを0℃で1時間、ついで室温で2時間攪拌して、ポリアミド酸の10重量%DMAC溶液を得た。繰り返し単位の構成比m/nは10/90である。この溶液をDMACとBCとで3重量%になるように希釈した。希釈後のDMACとBCとの重量比は7対3であった。その後、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、プレチルト角を測定したところ48°であった。

また配向の乱れも生じなかった。

#### 実施例2

実施例1の場合と全く同様にしてガラス基板上にポリイミド被膜を形成し、基板の移動速度を毎秒20mmに変えた他は実施例1と全く同様にラビング処理をし、セルを組み立てたところ、プレチルト角は5.1°で変化せず、配向性も良好であった。この時のラビング強度は実施例1のほぼ5倍に相当する。また、実施例1と同様の熱処理を行ったところ、プレチルト角は5.1°であり、配向の乱れも生じなかった。

この結果から、本実施例におけるポリイミドが非常に安定した傾斜配向を与えることが確認された。

#### 実施例3

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.0197モルを0.0175モルに、4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシロキシ)-1,3-ジアミノベンゼン0.0022モルを0.0044モルに変えた以外は、実施例1と全く同

#### 実施例5

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル3.94g(0.0197モル)と4-ヘキサデシロキシ-1,3-ジアミノベンゼン0.76g(0.0022モル)をMMP85gに溶解させ、氷水浴で冷却した。これにピロメリット酸二無水物4.78g(0.0219モル)を少しずつ加えた。氷水浴につけたまま1時間ついで室温で2時間攪拌して、ポリアミド酸の10重量%NMP溶液を得た。

このポリアミド酸溶液を実施例1と同様に処理して液晶表示素子を作製したところ、プレチルト角は6.0°で、配向性も良好であった。

#### 実施例6

ピロメリット酸二無水物0.02モル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル0.0152モル、4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシロキシ)-1,3-ジアミノベンゼン0.004モルおよび1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.0008モ



ルをNMP溶媒中で室温で3時間反応させて、ポリアミドの15重量%溶液を得た。重合繰り返し単位の構成比 $m/n$ は20/80である。この溶液をNMPとBCで7.5重量%に希釈(NMP:BC=7:3)した後、透明導電膜が形成されたガラス基板(30mm×33mm)に印刷法で塗布した。以下、実施例1と同様にして、液晶表示素子を作製し、プレチルト角を測定したところ、7.1°で液晶配向状態も良好であった。

#### 実施例7

ピロメリット酸二無水物0.1モル、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン0.076モル、4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシロキシ)-1,3-ジアミノベンゼン0.02モルおよび1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.004モルをNMP溶媒中で40℃で3時間反応させて、ポリアミド酸溶液を調整した。重合繰り返し単位の構成比 $m/n$ は20/80である。この溶液をNMPとBCで7.5重量%に希

釈(NMP:BC=7:3)した後、透明導電膜が形成されたガラス基板(30mm×33mm)に印刷法で塗布した。以下、実施例2と同様にして、液晶表示素子を作製しプレチルト角を測定した。この液晶表示素子を100℃に加熱した後、室温まで冷却したところ、プレチルト角は7.0°で液晶配向状態も良好であった。

#### 実施例8

2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン0.076モルを0.05モルに、4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシロキシ)-1,3-ジアミノベンゼン0.02モルを0.05モルに変えた以外は、実施例7と全く同様にしてポリアミド酸溶液を調整した。重合繰り返し単位の構成比 $m/n$ は50/50である。以下実施例7と同様に処理して液晶表示素子を作製しプレチルト角を測定したところ11°であった。

#### 比較例1

NMPを溶媒として、ピロメリット酸二無水物

0.0219モルと4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.0219モルを0℃で1時間ついで室温で2時間攪拌して、得られたポリアミド酸の10重量%NMP溶液を作製した。プレチルト角を測定したところ、ほぼ0℃であった。

#### [発明の効果]

本発明は液晶配向膜を特定のポリイミドで構成したので、特殊な装置を用いることなく安定で大きなプレチルト角を持つ傾斜配向を得ることができる。これにより、STN方式のような液晶分子の傾斜配向を必要とする液晶表示素子を経済的に作製することができる。

特許出願人 東レ株式会社

THIS PAGE BLANK (CC)

THIS PAGE BLANK (USPTO)